

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09B 67/40, C09D 11/00, B41M 5/035		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46623
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02759		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Mai 1997 (28.05.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 22 485.3 5. Juni 1996 (05.06.96) DE 196 47 600.3 18. November 1996 (18.11.96) DE 196 50 251.9 4. Dezember 1996 (04.12.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). HALDER, Uwe [DE/DE]; Hans-Purmann-Strasse 9, D-67454 Haßloch (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). LEITER, Herbert [DE/DE]; Heideweg 13, D-67133 Maxdorf (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: DYE PREPARATIONS			
(54) Bezeichnung: FARBSTOFFZUBEREITUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns dye preparations containing, in each case relative to the weight of the preparation, between 0.1 and 30 wt % of one or a plurality of dyes selected from the class comprising anthraquinones or quinophthalones which are free from ionic groups, between 0.1 and 20 wt % of a dispersant based on an arylsulphonic acid - formaldehyde condensation product, and optionally water. The invention further concerns the use of these dye preparations as inks in the ink-jet process and for sublimation transfer printing.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Farbstoffzubereitungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen

10 Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.

15 Aus der EP-A-655 527 sind bereits Farbstoffzubereitungen, enthaltend Dispersionsfarbstoffe und spezielle Dispergiermittel, bekannt.

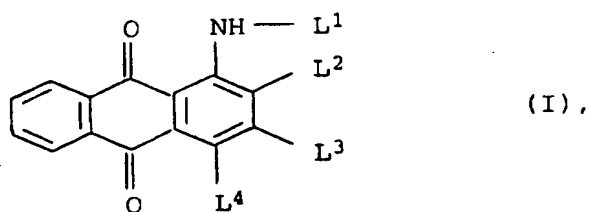
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend Anthrachinon- oder Chinophthalonfarbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, bereitzustellen. Die neuen Farbstoffzubereitungen sollten sich vorteilhaft für die Anwendung im Ink-Jet-Verfahren sowie beim Sublimations-Transferdruck eignen.

25

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffzubereitungen gefunden.

Geeignete Anthrachinonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen
30 sind, gehorchen z.B. der Formel I

35



in der

40

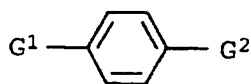
L¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

45 L²

und L³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes

C₁-C₁₀-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel

5



10

worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

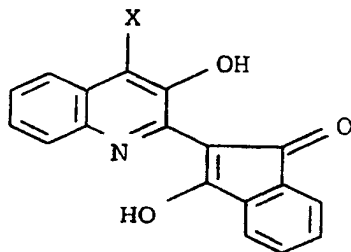
15

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio bedeuten.

20

Geeignete Chinophthalonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen sind, gehorchen z.B. der Formel II

25



(II),

30 in der X Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35 Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 bis 3, vorzugsweise 1
40 oder 2, Substituenten auf.

Es folgt eine beispielhafte Aufzählung von Resten, wie sie in Formel I definiert sind.

45 Alkylreste sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl,

Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, 5 Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

Phenylreste sind z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

15 Alkylthio- und Phenylthioester sind z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Isooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Nonylthio, Isononylthio, Decylthio, Isodecylthio, Benzylthio oder 20 1- oder 2-Phenylethylthio.

Alkoxyreste sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, 25 Octyloxy, Isooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Halogen ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

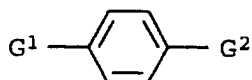
30 Alkoxy-carbonylreste sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl oder Hexyloxycarbonyl

35 Alkanoylreste sind z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Sulfamoylreste sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, 40 Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl, 2-Ethylsulfamoyl, 2-Methoxyethylsulfamoyl, 2-Ethoxyethylsulfamoyl, 3,6-Dioxaheptylsulfamoyl, 3,6-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,8-Dioxanonylsulfamoyl, 3,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 3,7-Dioxanonylsulfamoyl, 4,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,7-Dioxanonylsulfamoyl oder 4,8-Dioxa- 45 decylsulfamoyl.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl und L⁴ Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenylamino bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L² C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Acetyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel



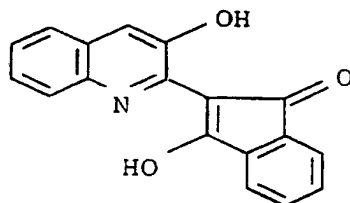
15

bedeutet, worin G¹ und G² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, dabei steht G¹ insbesondere für Sauerstoff und G² insbesondere für Wasserstoff.

20 Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L³ Wasserstoff bedeutet.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend den Chinophthalonfarbstoff der Formel IIa

30



(IIa).

Bei den Farbstoffen der Formel I und II handelt es sich im allgemeinen um bekannte Farbstoffe. Die Anthrachinonfarbstoffe der Formel I sind beispielsweise in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. III, Seiten 391 bis 413, Academic Press, New York, London, 1970, beschrieben. Die Chinophthalonfarbstoffe der Formel II sind z.B. in der EP-A-83 553 oder der dort zitierten Literatur beschrieben.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, in denen 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.

45

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die solche Farbstoffe aus der Anthrachinon- oder Chinophthalonreihe enthalten, deren Sublimationstemperatur 140 bis 300°C beträgt.

- 5 Vorzugsweise verwendet man als Dispergiermittel ein Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, das einen Gehalt von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispergiermittels, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, deren Anhydriden oder einer Mischung
10 hieraus aufweist.

Als Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate werden vor allem solche mit einem maximalen Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 40 Gew.-% verwendet.

- 15 Als Ausgangsprodukt für die Arylsulfonsäuren kommt insbesondere ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Cracken von
20 Leichtbenzin an. Sie werden z.B. in der DE-A-2 947 005 als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann
25 einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normaldruck (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's
30 Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

- Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im
35 einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

	Gew.-% in der Aromatenfraktion
40 Naphthalin	30-55
2-Methylnaphthalin	5-15
1-Methylnaphthalin	4-10
Inden	3-10
45 Diphenyl	1- 5
Methylinde	1- 5
Acenaphthen	1- 4

Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methyldan, Dimethylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylol, Tetralin, Styrol, Methylthylethylbenzol, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Acenaphthylen und Toluol.

Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel α - und β -Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der α - zu den β -Isomeren 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

Geeignete aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenyllessigsäure, Phenoxycarbonsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Diphenyllessigsäure, m-Hydroxybenzoesäure, Benzoltetracarbonsäure oder Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

20

Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotridecansäure.

30

Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalze in Betracht, die beispielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen, wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, erhältlich sind.

40

Besonders bevorzugt werden Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure in den Dispergiermitteln verwendet.

45

In den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen kommen vorzugsweise solche Dispergiermittel zur Anwendung, die

- 5 A) 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und
- 10 B) 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus enthalten.

Bei den erfindungsgemäß als Dispergiermittel zur Anwendung gelangenden Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten handelt es sich um an sich bekannte Produkte. Sie sind z.B. in der

15 US-A-5 186 846 beschrieben.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone,

20 0,5 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und gegebenenfalls Wasser enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich,

25 jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, eines Polyethylenglykols enthalten.

30 Geeignete Kohlenhydrate, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind z.B. Sorbit oder Glucose.

Geeignete Polyethylenglykole, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, weisen beispielsweise

35 ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 1000, vorzugsweise ca. 400 auf.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen

40 können z.B. Hilfsmittel, wie Konservierungsmittel, Anti-oxidantien, Schaumverhinderungsmittel oder Mittel zur Regulierung der Viskosität sein. Diese Mittel sind an sich bekannt und handelsüblich. Wenn diese Mittel in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen zugegen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel

45 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Sofern die Summe der Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen einen Wert ergibt, der kleiner als 100 Gew.-% ist, ist der restliche Bestandteil in der Regel Wasser.

- 5 Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 4 mm²/sec, vorzugsweise 2 bis 3,5 mm²/sec auf.

- Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 30 bis 70 Nm/m, vorzugsweise 40 bis 60 Nm/m.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10.

15

Die Herstellung der neuen Farbstoffzubereitungen erfolgt auf an sich bekanntem Weg. So kann man den Farbstoff, beispielsweise in Form eines Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel und gegebenenfalls Polyethylenglykol in Gegenwart von Wasser mischen

- 20 und in einer geeigneten Apparatur vordispergieren. Die resultierende Mischung kann dann in einer Mühle behandelt werden, um die gewünschte Größe der Farbstoffteilchen einzustellen. Schließlich kann man die EndEinstellung vornehmen, indem man noch entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyethylenglykol
- 25 und/oder Kohlenhydrate und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit einer Porengröße von 1 µm, filtriert.

- Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.

- Beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet man üblicherweise wäßrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt
- 35 auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei
- 40 dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweise sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23
- 45

bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren oder für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Geeignete Substrate für das Ink-Jet-Verfahren sind neben Papier auch die im folgenden aufgeführten Trägermaterialien.

10

Beim Sublimations-Transferdruck wird ein Muster zunächst auf einem Zwischenträger vorgebildet und anschließend durch Hitze- einwirkung auf einen Träger übertragen. Der Farbstoff kann sowohl beim Transfer selbst als auch in einem anschließenden Fixier- und Nachbehandlungsprozeß fixiert werden. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Band A26, Seiten 499 bis 501, beschrieben.

20 Geeignete Träger sind insbesondere textile Materialien, z.B. Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle, Viskose oder Wolle, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, Polyester- mikrofasern oder auch mit Kunststoffen beschichtete Träger, wie Metallfolien, Glas oder Keramik.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich besonders gut für den Sublimations-Transferdruck, bei dem das Muster auf dem Zwischenträger mittels des Ink-Jet-Verfahrens erzeugt wird.

Die neuen Farbstoffzubereitungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Ink-Jet-Verfahren zu keiner Verstopfung der Düsen führen. Weiterhin erhält man bei ihrer Anwendung streifenfreie Drucke.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

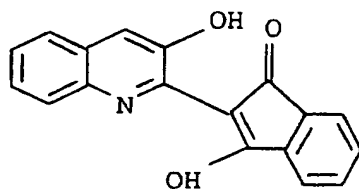
40

45

Folgende Farbstoffe kamen zur Anwendung:

Farbstoff 1

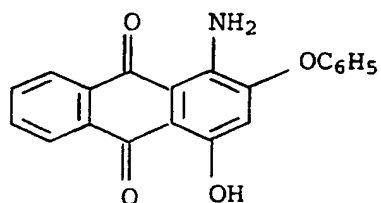
5



10

Farbstoff 2

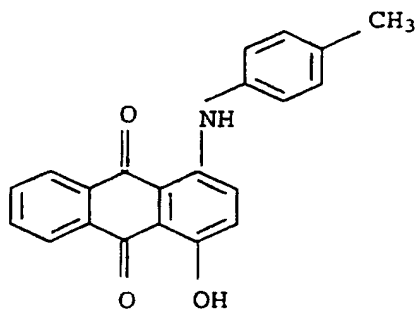
15



20

Farbstoff 3

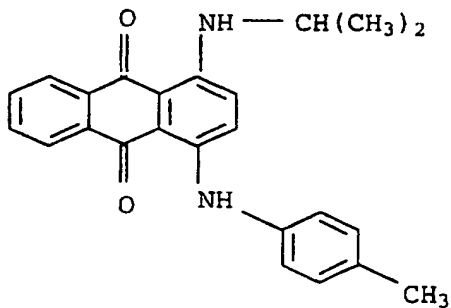
25



30

Farbstoff 4

35



40

45

A) Herstellung der Farbstoffzubereitung

5 15 g Farbstoff, 15 g Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht: 400), 7,5 g eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Dispergiermittel 3 beschrieben ist, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiarnstoff werden
10 mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Danach wird der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 gestellt.

15 Anschließend wird die Mischung in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, so daß 99 % der Farbstoffteilchen eine Größe von kleiner 1 µm besitzen.

20 Zur Endeinstellung werden 26,7 g Mahlgut mit weiteren 4 g Polyethylenglykol (s.o.), 0,1 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,3 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiarnstoff und 20 g 70 gew.-%iger wäßriger Sorbitlösung versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

25 Man erhielt folgende Farbstoffzubereitungen. (Die Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozent.)

30

35

40

45

Tabelle 1

	Zubereitung Nr.			
	1	2	3	4
5	Farbstoff Nr. 1	4 %		
	Farbstoff Nr. 2	4 %		
	Farbstoff Nr. 3		4 %	
10	Farbstoff Nr. 4			4 %
	Dispergiermittel	2 %	2 %	2 %
	Polyethylenglykol	8 %	8 %	8 %
	70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit	20 %	20 %	20 %
15	50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,5 %	0,5 %	0,5 %
	4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	1,0 %	1,0 %	1,0 %
20	vollentsalztes Wasser	64,5 %	64,5 %	64,5 %
	Gesamt	100 %	100 %	100 %

- B) Die Farbstoffzubereitungen weisen folgende physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf.

Tabelle 2

30		Zubereitung Nr.			
		1	2	3	4
	pH-Wert	9,1	7,9	8,9	8,5
	Oberflächenspannung [mN/m]	54,9	58,1	50,8	56,0
	Viskosität [mm²/sec]	2,76	2,58	3,22	3,11
35	Teilchengrößenverteilung [µm] X 50	0,32	0,33	0,46	0,42
	Teilchengrößenverteilung [µm] nach Alterung a) X 50	0,55	0,32	0,45	0,37
	Teilchengrößenverteilung [µm] nach Alterung b) X 50	0,35	0,36	0,48	0,35
40	Tropfengewicht [ng] 10 Millionen Tropfen Minimum/Maximum	94/101	93/110	85/95	80/105
	Dispersionsfaktor	99,4 %	100 %	99,5 %	99,2 %

Testmethoden und Bewertungen

1) Oberflächenspannung

5 Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

2) Viskosität

10

Die Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode (DIN 51662) bestimmt.

3) pH-Wert

15

Der pH-Wert wurde mit pH-Meter 763 der Fa. Knick bestimmt.

4) Teilchengrößenbestimmung

20

Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem CILAS Granulometer HR 850 der Fa. Alcatel gemessen.

5) Alterungsstabilität

25

Die Alterungsstabilität der Zubereitungen (Tinten) wurde nach 2 Methoden untersucht:

30 a) nach einem Wärmebelastungstest (Warmlagerung der Tinten für 3 Tage bei 60°C)

35 b) nach einem Gefrier-/Wärmebehandlungszyklus (Einfrieren der Tinten für 4 h bei 20°C und anschließende Wärmebehandlung für 4 h bei 70°C). Dieser Temperaturzyklus wurde jeweils 4 mal durchlaufen.

Nach beiden Alterungstests wurde die Teilchengrößenverteilung der belasteten Tinten mit der CILAS-Methode erneut ermittelt.

40

6) Kogationstest

45

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Tinten während des Druckvorgangs in den Düsen. Die Neigung der Tinten Ablagerungen und Verstopfungen in den Düsen zu bilden, wurde mit nachstehendem Test überprüft.

Als Testgerät wurden ein modifizierter Desk Jet Plus (Bubble Jet-Drucker) der Fa. Hewlett-Packard verwendet.

5 Zunächst wurde das mittlere Tropfengewicht in Abhängigkeit der, an die Düsen angelegten Spannung ermittelt. Anschließend wurden bei konstanter Spannung 1 Million Impulse an jede Düse gegeben und danach erneut das mittlere Tropfengewicht einer definierten Tropfenanzahl bestimmt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 10 mal wiederholt.

10 Bei idealem Verhalten der Tinten sollte das mittlere Tropfengewicht über den Versuchszeitraum konstant bleiben.

15 Die Veränderung des Tropfengewichtes der einzelnen Tinten ist in Tabelle 2 angeführt.

7) Dispersionsfaktor

20 100 ml der entsprechenden Tinte wurden für 7 Tage bei Raumtemperatur in einem Meßzylinder gelagert. Anschließend wurden 10 ml der Dispersion vom Boden und 10 ml von der Oberfläche entnommen und jeweils die Farbstärke photometrisch bestimmt.

25 Der Dispersionsfaktor errechnet sich aus Farbstärke der oberen Dispersion/Farbstärke der unteren Dispersion x 100 = Dispersionsfaktor.

C) Herstellung von Ink-Jet-Drucken auf Papier

30 Die Herstellung der Drucke erfolgte mit einem handelsüblichen Ink-Jet-Drucker der Firma Hewlett-Packard (HP 500) auf folgende handelsübliche Papiere:

- 35 a) Intercopy Papier
 b) Claire Fontaine Papier
 c) Premium Glossy Papier der Firma Hewlett-Packard
 d) Ink-Jet Papier der Firma Zweckform
 e) Spezialbeschichtetes Papier der Firma Epson

40 Außerdem wurden Druckversuche auf einem Papier vorgenommen, das wie folgt beschichtet wurde:

45 Intercopy Papier wurde zunächst mit einer 10 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol, gelöst in einer Mischung aus Toluol/Methylethylketon/Cyclohexanon (20:45:20 v/v/v) mittels einer 12 µm-Rakel, anschließend mit einer

15

5 gew.-%igen Lösung von Ethylhydroxyethylcellulose in Toluol/Ethanol (8:2 v/v) ebenfalls mittels einer 12 µm-Rakel und schließlich mit einer 5 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose mittels einer 24 µm-Rakel beschichtet.

5

Es wurden jeweils Drucke mit den Zubereitungen Nr. 1 bis 4, die vorher mit Wasser jeweils auf das doppelte Volumen verdünnt wurden, hergestellt. Nach 24 h Trocknungszeit weisen die so hergestellten Drucke gute Abriebfestigkeit, gute Was-

10

serechtheit sowie gute Lichtechtheit auf.

Werden die Drucke zusätzlich getempert (30 sec bei 150°C) so wird eine deutliche Erhöhung der Farbstärke und der Brillanz beobachtet. Zudem erhöht sich die Abriebfestigkeit und die Lichtechtheit und man erhält eine egalere Färbung. Diese Beobachtungen sind auf den Papieren d) und e) besonders stark ausgeprägt.

15

20

25

30

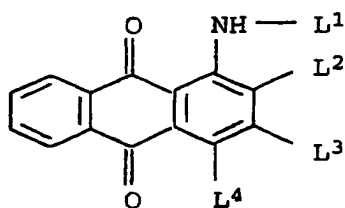
35

40

45

Patentansprüche

1. Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, die frei sind von ionischen Gruppen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und gegebenenfalls Wasser.
2. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone oder Chinophthalone, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und gegebenenfalls Wasser enthalten.
3. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-% eines Polyethylenglykols enthalten.
4. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.
5. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Anthrachinonfarbstoffe der Formel I



(I)

enthalten, in der

40

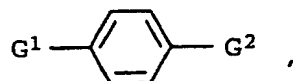
L¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,

45

L² und L³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl sub-

stituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxyphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder einen Rest der Formel

5



10

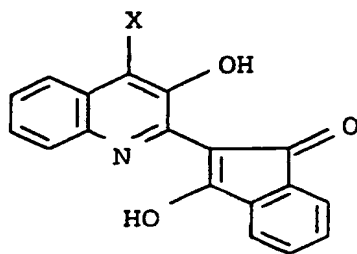
worin G¹ für Sauerstoff oder Schwefel und G² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

15

L⁴ gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₁₀-Alkylthio bedeuten.

6. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chinophthalonfarbstoffe der Formel II

20



25

(II)

30

enthalten,

in der X Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

7. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Ink-Jet-Verfahren.

35

8. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Sublimations-Transferdruck.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09B67/40 C09D11/00 B41M5/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09B C09D B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002042564 & JP 05 255 626 A (KANEBO LTD) , 5 October 1993 see abstract ---	1-7
X	GB 1 527 396 A (SUBLISTATIC HOLDING SA) 4 October 1978 see page 4, line 60 - page 5, line 95; example 3 --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 October 1997

Date of mailing of the international search report

16. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/E /02759

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 10, 9 March 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 68897k, XP002042563 see abstract & JP 61 148 275 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO.) 5 July 1986 ---	1-7
Y	EP 0 083 553 A (CIBA GEIGY AG) 13 July 1983 cited in the application see abstract; example 2 ---	1-8
Y	EP 0 463 401 A (BASF AG) 2 January 1992 see the whole document & US 5 186 846 A cited in the application ---	1-8
A	EP 0 655 527 A (SEIREN CO LTD) 31 May 1995 cited in the application see abstract comp. ex. 2 see page 13 ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 87-054639 XP002042565 & JP 62 011 780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 20 January 1987 see abstract -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP97/02759

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1527396 A	04-10-78	DE 2633260 A FR 2318741 A JP 52015687 A	27-01-77 18-02-77 05-02-77
EP 0083553 A	13-07-83	US 4427413 A	24-01-84
EP 0463401 A	02-01-92	DE 4018873 A AT 128043 T DE 59106508 D ES 2076411 T JP 4250840 A US 5186846 A	19-12-91 15-10-95 26-10-95 01-11-95 07-09-92 16-02-93
EP 0655527 A	31-05-95	JP 7207205 A	08-08-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PO 97/02759

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/40 C09D11/00 B41M5/035

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B C09D B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-348635 XP002042564 & JP 05 255 626 A (KANEBO LTD) , 5.Oktober 1993 siehe Zusammenfassung	1-7
X	GB 1 527 396 A (SUBLISTATIC HOLDING SA) 4.Oktober 1978 siehe Seite 4, Zeile 60 - Seite 5, Zeile 95; Beispiel 3	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. 10. 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 10, 9.März 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 68897k, XP002042563 siehe Zusammenfassung & JP 61 148 275 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO.) 5.Juli 1986 ---	1-7
Y	EP 0 083 553 A (CIBA GEIGY AG) 13.Juli 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Beispiel 2 ---	1-8
Y	EP 0 463 401 A (BASF AG) 2.Januar 1992 siehe das ganze Dokument & US 5 186 846 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-8
A	EP 0 655 527 A (SEIREN CO LTD) 31.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung comp. ex. 2 siehe Seite 13 ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 87-054639 XP002042565 & JP 62 011 780 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 20.Januar 1987 siehe Zusammenfassung -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
P 97/02759

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1527396 A	04-10-78	DE 2633260 A	27-01-77
		FR 2318741 A	18-02-77
		JP 52015687 A	05-02-77
EP 0083553 A	13-07-83	US 4427413 A	24-01-84
EP 0463401 A	02-01-92	DE 4018873 A	19-12-91
		AT 128043 T	15-10-95
		DE 59106508 D	26-10-95
		ES 2076411 T	01-11-95
		JP 4250840 A	07-09-92
		US 5186846 A	16-02-93
EP 0655527 A	31-05-95	JP 7207205 A	08-08-95

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)